

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-227955

(43)Date of publication of application : 06.10.1987

(51)Int.Cl. C08L101/00
C08G 59/62
C08G 59/62
C08K 5/13
C08K 5/13
C08K 5/40
C08K 5/49
C08K 5/56
C08K 5/56

(21)Application number : 61-071012

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1986

(72)Inventor : IKETANI HIROTOSHI

**(54) SEALING RESIN COMPOSITION AND RESIN-SEALED SEMICONDUCTOR DEVICE
OBTAINED BY USING SAME**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. which has excellent light screening properties and laser marking properties and gives marks having excellent heat resistance, containing an org. coloring material composed of a metal complex dye and other org. coloring material.

CONSTITUTION: 0.01W10wt% (based on the amount of the resulting compsn.) at least one metal complex dye (a) contg. a metal in the form of an inner complex salt of an org. compd. (e.g., chromium complex salt of a black 0,0'-dioxyazo dye) is blended with 0.01W10wt% (based on the amount of the resulting compsn.) at least one member (b) selected from the group consisting of org. pigments other than the component (a) (e.g., black phthalocyanine pigments) and org. dyes other than the component (a) (e.g., black azine dyes) to obtain an org. coloring material (B). A resin component (A) (e.g., an epoxy resin) is blended with the component B, a hardener (C) (e.g., a phenolic resin), a curing accelerator (D) (e.g., an org. phosphine compd.) and optionally an inorg. filler, a parting agent, a flame retarder, a silane coupling agent, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-227955

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)10月6日

C 08 L 101/00

C 08 G 59/62

C 08 K 5/13

5/40

5/49

5/56

N J S

N K Y

C A M

K A U

C A M

K B Y

C A C

K C F

D-6561-4J

E-6561-4J

B-6845-4J

C-6845-4J

A-6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑥ 発明の名称 封止用樹脂組成物およびそれを用いた樹脂封止型半導体装置

⑦ 特 願 昭61-71012

⑧ 出 願 昭61(1986)3月31日

⑨ 発 明 者 池 谷 裕 俊 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑩ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

⑪ 代 理 人 弁理士 水野 喜夫

明 細 書

1. 発明の名称

封止用樹脂組成物およびそれを用いた樹脂
封止型半導体装置

2. 特許請求の範囲

1. 有機着色剤を含んで成る封止用樹脂組成物において、前記有機着色剤が少くとも1種の金属錯塩染料と少くとも1種の金属錯塩染料以外の有機着色剤とから成ることを特徴とする封止用樹脂組成物。

2. 封止用樹脂組成物全体に対して金属錯塩染料の含有量が0.01~10重量%、金属錯塩染料以外の有機着色剤の含有量が0.01~10重量%である特許請求の範囲第1項記載の封止用樹脂組成物。

3. 金属錯塩染料以外の有機着色剤が有機染料、有機顔料である特許請求の範囲第1項記載の封止用樹脂組成物。

4. 有機染料が油性染料である特許請求の範囲第3項記載の封止用樹脂組成物。

5. 封止用樹脂組成物の樹脂成分がエポキシ樹

脂を含む特許請求の範囲第1項記載の封止用樹脂組成物。

6. エポキシ樹脂の硬化剤がフェノール樹脂である特許請求の範囲第5項記載の封止用樹脂組成物。

7. エポキシ樹脂の硬化促進剤が有機ホスフィン化合物である特許請求の範囲第6項記載の封止用樹脂組成物。

8. 有機着色剤を含む封止用樹脂組成物によって封止されて成る樹脂封止型半導体装置において、前記封止用樹脂組成物が、少くとも1種の金属錯塩染料と少くとも1種の金属錯塩以外の有機着色剤を含有して成ることを特徴とする樹脂封止型半導体装置。

9. 封止用樹脂組成物全体に対して金属錯塩染料の含有量が0.01~10重量%、金属錯塩以外の有機着色剤の含有量が0.01~10重量%である特許請求の範囲第8項記載の樹脂封止型半導体装置。

10. 金属錯塩染料以外の有機着色剤が、有機染料、有機顔料である特許請求の範囲第8項記載の

樹脂封止型半導体装置。

11. 有機染料が油性染料である特許請求の範囲第10項記載の樹脂封止型半導体装置。

12. 封止用樹脂組成物の樹脂成分がエポキシ樹脂を含む特許請求の範囲第8項記載の樹脂封止型半導体装置。

13. エポキシ樹脂の硬化剤がフェノール樹脂である特許請求の範囲第12項記載の樹脂封止型半導体装置。

14. エポキシ樹脂の硬化促進剤が有機ホスフィン化合物である特許請求の範囲第13項記載の樹脂封止型半導体装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は着色された封止用樹脂組成物およびそれを用いた樹脂封止型半導体装置に関する。

〔従来技術とその問題点〕

トランジスタ素子や集積回路素子などの半導体装置において、各種の着色剤を配合した封止用樹脂で封止されたものが用いられている。そして、

の要求性能に適合させるべく鋭意研究を重ねた。その結果、封止用樹脂組成物に少なくとも2種の着色剤を含有させ、そのうちの少なくとも1種を金属錯塩染料とし、また他の少なくとも1種を金属錯塩染料以外の有機着色剤とすることにより、前記諸特性を満足する優れた着色系の封止用樹脂組成物が得られること、そして、それを用いることによって優れた特性を有する樹脂封止型半導体装置が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

〔発明の構成〕

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は有機着色剤を含んで成る封止用樹脂組成物に関する発明であって、前記有機着色剤が少なくとも1種の金属錯塩染料と、少なくとも1種の金属錯塩染料以外の有機着色剤とから構成される複合系のものであることを特徴とするものである。

また、第2の発明は樹脂封止型半導体装置に関する発明であって、少なくとも1種の金属錯塩染料と、少なくとも1種の金属錯塩染料以外の有機着色

これら着色剤を配合した樹脂で封止された半導体装置においては、製品名(番号)、製品機能、製造元などがマーキングされ、マーキング処理の生産性の関係からレーザー光線によるマーキングが主として行なわれている。

封止用樹脂を着色するために用いる着色剤は、

- (1) 封止した半導体装置の性能を維持する信頼性、
- (2) 加熱時に変色、退色を起さない耐熱性、
- (3) 光による半導体装置の誤動作を防止する遮光性、
- (4) レーザー光でマーキングした時のマーク鮮明度・コントラスト(レーザーマーキング性)

などの観点を配慮して選定されなければならない。着色剤としてカーボンブラック(CB)にかかわって黒色の有機染料を用いることは知られているが(例えば特開昭60-119760号など)、前記した諸要求を十分に満足しうるものではない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、前記した事情に鑑み、半導体装置に適用される着色系の封止用樹脂組成物を高度

剤とから構成される有機着色剤を含んで成る前記第1の発明の封止用樹脂組成物により封止されて成ることを特徴とするものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

なお、説明の便宜上、本発明における有機着色剤の規定の仕方から説明する。本発明で用いる「有機着色剤」なる用語が意味するものは、無機顔料を除いた有機系の着色剤の総称である。この「有機着色剤」は「有機染料」と「有機顔料」に区分され、「有機染料」はさらに「金属錯塩染料」と「金属錯塩タイプでない染料」に分けられる。従って本発明で「金属錯塩染料以外の有機着色剤」といった場合、有機染料から金属錯塩染料を除いたものと、有機顔料が対象とされる。

本発明で用いる有機着色剤の1つの構成成分である金属錯塩染料は、有機化合物の分子内錯塩の形で金属を含んでいる染料を意味する。具体例としては酸性染料系と直接染料系のものが代表的なものである。酸性染料系としては、例えば金属としておもにクロムを含む $\text{C}_{60}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ -ジオキシアゾ染

料があり、染料分子とクロム原子との結合比により1:1タイプ2:1タイプなどがある。

この種の染料は含金属染料とも呼ばれている。直接染料系としては、 o, o' -ジオキシアゾ形、 o -オキシ- o' -カルボキシアゾ形の直接アゾ染料の銅錯塩などがある。

前記以外にも各種金属錯塩染料があり、例えば金属を含むフタロシアニン染料も使用される。

金属錯塩染料を構成する金属としてはクロム、銅、コバルト、鉄、ニッケル、チタン等がある。

本発明において、前記した金属錯塩染料は封止用樹脂組成物の0.01~10重量%、より好ましくは0.1~1重量%の範囲内で添加配合される。0.01重量%未満では添加による着色効果が認められず、10重量%を越えると封止用樹脂組成物の電気特性や耐湿性などの特性が劣化しやすくなるためである。一般に、金属錯塩染料の使用はレーザーマーキング性（コントラスト）には良いが、遮光性が悪いので、その使用量の管理は重要である。

本発明で用いる、有機系着色剤の他の構成成分

塩染料以外の有機着色剤の使用は遮光性には良いが、耐熱性とかレーザーマーキング性（コントラスト）が悪いので、その使用量の管理は重要である。

本発明の重要な点は、かかる欠点を有機着色剤の他の構成成分である金属錯塩染料を併用して抑制し、バランスのとれたものにしようとする点にある。

本発明になる封止用樹脂組成物としては、エポキシ樹脂系組成物、シリコーン樹脂系組成物、フェノール樹脂系組成物、ポリエステル樹脂系組成物、ジアリルフタレート樹脂系組成物、PPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂系組成物など、種々の樹脂をベースとしたものが使用されるが、中でもエポキシ樹脂系組成物が最も好ましい。

エポキシ樹脂としては通常、エポキシ樹脂として公知のものであればいずれも使用できるが、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のようなノボラック型のエポキシ樹脂が好ましい。

である金属錯塩染料以外の有機着色剤は、有機染料と有機顔料に分類される。有機染料としてニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベンアゾ染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、アクリジン染料、キノリン染料、インダミン染料、アジン染料、オキサジン染料、オキシケトン染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料等が挙げられるが、これらの中でも水溶性でない油溶性の染料が好ましい。有機顔料としてニトロソ系顔料、ニトロ系顔料、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、塩基性染料系顔料、酸性染料系顔料、建築染料系顔料などが挙げられる。

これらの有機染料、有機顔料の使用量は封止用樹脂組成物全体の0.01~10重量%であることが好ましいが、より好ましい含有量は0.1~1.0重量%である。0.01重量%未満では添加による着色性や遮光性の効果があらわれず、10重量%を越えると封止用樹脂組成物の電気特性、耐湿性などの特性が低下しやすくなるためである。一般に、金属錯

エポキシ樹脂の硬化剤としてフェノール樹脂系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤等を用いることができるが、耐湿性や電気特性などの面からフェノール樹脂系硬化剤が好ましい。フェノール樹脂系硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック樹脂、あるいはフェノールアラールキル樹脂、ポリオキシスチレン等のフェノール性水酸基を有する樹脂が好ましい。

エポキシ樹脂の硬化促進剤として種々のものが知られているが、封止材の特性、特に信頼性の向上という点からしてとりわけ好ましいのは有機ホスフィン化合物である。有機ホスフィンの中でもトリフェニルホスフィン等のアリールホスフィンが好ましい。

本発明においては、前記樹脂組成物の成分以外にも、必要に応じて無機質充填剤、離型剤、難燃剤、シランカップリング剤等を含有してもよいことはいうまでもないことである。

本発明になる封止用樹脂組成物の各成分を混合

および熱ロール等により混練することにより成形用材料を調製することができる。

また本発明になる樹脂封止型半導体装置は、前記した着色系の封止用樹脂組成物、例えば封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体装置を封止することにより容易に製造することができる。封止法の最も一般的な方法は低圧トランスファ成形法があるが、インジェクション成形、圧縮成形、注型などによる封止法も適用できることはいうまでもないことである。

封止用エポキシ樹脂組成物による封止に際して、加熱硬化により、最終的にはこの組成物の硬化物によって封止された樹脂封止型半導体装置を得ることができる。硬化に際しては150℃以上に加熱することが特に望ましい。

本発明でいう半導体装置とは集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオードなどであって、特にこれらに限定されるものではない。

〔実施例〕

黒色の α, α' -ジオキシアゾ染料のクロム錯塩

● (金属錯塩染料以外の有機染料、有機顔料)

黒色のアジン系染料

黒色のジアソ系染料

黒色のアントラキノン系染料

黒色のフタロシアニン系顔料

● (無機顔料)

カーボンブラック

黒鉛

以上の配合成分を第1表に示す組成(重量部)に選り、比較例を含め13種の組成物を調製した。各組成物をミキサーで混合、加熱ロールで混練してトランスファ成形用のエポキシ樹脂組成物を得た。

次いで、これを用いて、トランスファ成形(成形条件170℃、2分間およびアフタキュア180℃、8時間)によりMOS型集積回路を封止した。また同様なトランスファ成形により、遮光性を測定するための試験片(直径3cm、厚さ0.8mmの円板)を作成した。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明の技術的思想を逸脱しない限り本発明はこれら実施例に何等限定されるものではない。

(実施例1~4、比較例1~9)

実施例及び比較例で使用した配合成分は、以下の通りである。

- エポキシ当量220のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔エポキシ樹脂A〕
- エポキシ当量290の臭素化エポキシノボラック樹脂〔エポキシ樹脂B〕
- 軟化点80℃のフェノールノボラック樹脂(硬化剤)
- トリフェニルホスフィン(硬化促進剤)
- 2-メチルイミダゾール(硬化促進剤)
- 溶融シリカ粉末(無機質充填剤)
- 三酸化アンチモン(難燃剤)
- カルナバワックス(離型剤)
- シランカップリング剤(表面処理剤)
- (金属錯塩染料)

表 1

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
エポキシ樹脂A	180	180	180	180	180	180	180	180
エポキシ樹脂B	20	20	20	20	20	20	20	20
フェノールノボラック樹脂	90	90	90	90	90	90	90	90
トルフェニルホスフィン	5	5	5	5	5	5	5	5
2-メチルイミダゾール	—	—	—	—	—	—	—	—
溶融シリカ粉末	700	700	700	700	700	700	700	700
三酸化アンチモン	20	20	20	20	20	20	20	20
カルナバワックス	4	4	4	4	4	4	4	4
シランカップリング剤	4	4	4	4	4	4	4	4
金属錯塩染料	2	2	2	2	5	—	—	—
アジン系染料	3	—	—	—	—	5	—	—
ジアソ系染料	—	3	—	—	—	—	5	—
アントラキノン系染料	—	—	3	—	—	—	—	—
フタロシアニン系顔料	—	—	—	3	—	—	—	—
カーボンブラック	—	—	—	—	—	—	—	—
黒 鉛	—	—	—	—	—	—	—	—

＜評価試験1＞（遮光性）

前記試験片の一方の側に白熱光のビームを当て、他の側に太陽電池を取り付け、0.8mm 厚の試験片を通過する光量を測定した。受光した光量に応じて太陽電池に電流が流れるので、電流値を測定することにより、通過した光量を測定することができる。電流値が小さいほど通過した光量が少いこと、すなわち遮光性が優れていることを意味する。尚、使用した測定装置の測定限界値は約 9×10^{-10} Aである。結果を第2表に示す。

＜評価試験2＞（レーザーマーキング性および耐熱性）

前記のようにして樹脂封止される半導体装置の表面に、炭酸ガスレーザーを用いてレーザーマーキングを施した。レーザーマーキング性は、マーキングした部分としない部分（すなわち地の部分）のコントラストで評価した。コントラストが良好であるとマーキングは鮮明で読みやすく、コントラストが悪いと読みにくい。マーキングした文字や記号は指で触れると読みにくくなる傾向がある

ので、マーキングした部分を指で10回こすり、その後コントラスト評価することにした。なお評価は各サンプルを相互に比較して3段階に分類（○、△、×）した。

さらにマーキングしたものの耐熱性を調べるために、マーキングしたサンプルを200℃で10時間加熱処理し、その後コントラストを評価した。加熱処理により耐熱性が劣る組成物は退色が著しく、コントラストが低下する。結果を第2表に示した。

（以下余白）

第2表

	遮光性 (電流値, A)	レーザーマーキング性 (コントラスト評価)	マークの耐熱性 (コントラスト評価)**
実施例	1 9×10^{-10} 以下*	○	○
	2 9×10^{-10} 以下	○	○
	3 9×10^{-10} 以下	○	○
	4 9×10^{-10} 以下	○	○
比較例	1 2×10^{-6}	○	○
	2 2×10^{-6}	○	○
	3 9×10^{-10} 以下	△	×
	4 9×10^{-10} 以下	△	×
	5 9×10^{-10} 以下	△	×
	6 9×10^{-10} 以下	×	×
	7 9×10^{-10} 以下	×	×
	8 9×10^{-10} 以下	×	×
	9 9×10^{-10} 以下	×	×

○…コントラスト良好

△…コントラストやや悪い

×…コントラスト悪い

* 測定限界値以下

** 200℃×10時間

＜評価試験3＞（耐光性）

次に第1表に示される実施例および比較例の着色系の封止用樹脂組成物を用いて、トランスファ成形（成形条件170℃、2分間およびアフタキュア180℃、8時間）によりバイポーラ型集積回路を樹脂封止した。得られた樹脂封止型半導体装置の電気特性を①暗室内および②白熱電灯下で測定した。①と②の測定値間で実質的に差がない場合を○で表わし、②白熱光下で測定した時に電気特性が規格値を超えて変動した場合を×で表わした。結果を第3表に示す。

（以下余白）

第3表

		樹脂封止型半導体装置の耐光性 (光に対する電気特性の安定性)
実施例	1	○
	2	○
	3	○
	4	○
比較例	1	×
	2	×
	3	○
	4	○
	5	○
	6	○
	7	○
	8	○
	9	○

以上の評価試験1～3の結果から明らかなように、遮光性の劣る封止用樹脂組成物で封止したものは（金属錯塩染料のみを用いた比較例1、2）、環境の光の状態により電気特性変動してしまい実用に供し得ない。

また、有機着色剤（染料・顔料）のみを使用した場合（比較例3～6）、無機顔料のみを使用した場合（比較例7～8）、および金属錯塩染料と

無機顔料の併用の場合（比較例9）、レーザーマーキング性、マークの耐熱性に劣り実用上好ましくない。これに対し、本発明になる封止用樹脂組成物で封止したものは、これら特性すべてに良好な結果を示していることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明により、遮光性、レーザーマーキング性、マークの耐熱性および封止した半導体装置の性能を維持する信頼性の全項目にわたって優れた特性を示す封止用樹脂組成物ならびに、それを用いた樹脂封止型半導体装置が提供でき、その工業的価値は大きい。

特許出願人 株式会社 東芝

代理人 弁理士 水 野 喜 夫